Kolloidchemische Studien

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Friedrich Rogowski

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Dezember 1932
Tag der Promotion: 1. März 1933

DRESDEN und LEIPZIG 1933
Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

374

Referenten: Professor Dr. H. Freundlich

Professor Dr. F. Haber

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Arbeit erscheint gleichzeitig in den **„Kolloid-Beiheften“** (Ergänzungshefte zur „Kolloid-Zeitschrift“), Monographien für reine und angewandte Kolloidwissenschaft, Band XXXVII, Heft 7—9. Herausgegeben von Prof. Dr. **Wo. Ostwald.** (Verlag von **Theodor Steinkopff,** Dresden und Leipzig.)

Druck von B. G. Teubner, Dresden.

Kolloidchemische Studien

Teil I

Die Anwendbarkeit der Wienerschen Mischformel auf kolloiddisperse Systeme

Teil II

Die Einwirkung von Ultraschallwellen auf Gele, insbesondere thixotrope Gallerten

Über die Anwendbarkeit der allgemeinen Wienerschen Mischformel auf kolloiddisperse Systeme.

1. Wiener hat bekanntlich in einer Reihe von Untersuchungen[1]) eine Formel für die Dielektrizitätskonstanten bzw. für die Brechungsexponenten von Gemischen abgeleitet. Ist ε_1 die Dielektrizitätskonstante (abgekürzt DK) des Bestandteiles (1), der in irgendeiner Form in dem Bestandteil (2) mit der DK ε_2 eingebettet ist, und ist ε_m die DK der Mischung, ferner φ_1 das Verhältnis des Volumens von (1) zum Gesamtvolumen und schließlich u ein Formfaktor, so ist:

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_2}{\varepsilon_m + u} = \varphi_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + u}. \tag{1}$$

Man gelangt zu der entsprechenden Formel für den Brechungsexponenten (abgekürzt BE), wenn man die Maxwellsche Beziehung

$$\varepsilon = n^2$$

einführt:

$$\frac{n_m^2 - n_2^2}{n_m^2 + u} = \varphi_1 \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + u}. \tag{1a}$$

Bevor man aber die elektrostatische oder optische Formel anwendet, hat man sich darüber zu vergewissern, ob die von Wiener gemachten Voraussetzungen über die Eigenschaften des untersuchten Mischsystemes tatsächlich zutreffen. Es wird nämlich erstens verlangt, daß ein optisch homogener Körper vorliegt, das heißt, daß die in dem Medium (2) enthaltenen isotropen Teilchen von (1) in einer

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung der ganzen Theorie findet sich unter „Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der stationären Strömung", Abhandl. d. Math.-Phys. Kl. d. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. **32**, 507 (1912). — Hier werden auf S. 523 alle vorher erschienenen Arbeiten zitiert, unter denen besonders bemerkenswert ist: „Zur Theorie der Refraktionskonstanten", Ber. d. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. **62**, 256 (1910).

solchen Verteilung vorhanden sind, die man gegenüber der Wellenlänge als homogen bezeichnen kann, die also verglichen an der Lichtwellenlänge klein, und deren gegenseitige Abstände genügend groß sind. Eine weitere Bedingung liegt darin, daß die Theorie nur für ruhende Körper mit ganz bestimmter unveränderlicher DK gedacht ist. Wiener hält es z. B. selbst für unwahrscheinlich, daß sich die DK eines Atoms unverändert im Molekül wiederfindet, und selbst bei Annahme ihrer Unveränderlichkeit wüßte man noch nichts über die Beeinflußbarkeit der DK durch die gegenseitigen Stöße der Moleküle aufeinander. Übertragen auf die etwas gröberen Verhältnisse einer Mischung, würde das bedeuten, daß die Anwendung der Formel nur auf Fälle beschränkt ist, in denen bei der Vermischung keinerlei Veränderungen im Verhalten der Bestandteile auftreten. Sofern nun an einem Mischungssystem alle diese Voraussetzungen erfüllt sind, wird man imstande sein, nach Messung der Größen n_1, n_2, n_m und φ_1 den Faktor u zu berechnen und aus seinem numerischen Wert über die Form der eingebetteten Teilchen entscheiden zu können. Wie aus der theoretischen Ableitung der Formel (1) hervorgeht, muß u stets positiv sein; dabei kann es allerdings alle Werte zwischen Null und unendlich annehmen.

Messungen, z. T. von Wiener selbst, z. T. von anderen Autoren[1]), zeigten nun, daß sich die elektrostatische Formel bei ihrer Anwendung auf manche Systeme gut bewährt. Die Ergebnisse der Rechnung schwankten in einem von der Genauigkeit der Messung abhängigen Bereich.

Frey[2]) hat versucht, auch die optische Formel anzuwenden und zwar auf kolloiddisperse Gebilde; er berechnete die u-Werte von Gelatine, deren BE-Werte und Dichten von früherher gemessenen vorlagen und gelangte zu dem wohl überraschenden Ergebnis, daß die Gelatineteilchen in sehr großer Annäherung als Kugeln im Wasser verteilt sind, d. h. er berechnete für 1—5prozentige Gelatinelösung bei 17,5 und 24° ein u von der Größe 3,51 bzw. 3,90, während die Theorie 3,55 verlangt.

Es schien lohnend, diese bemerkenswerten Ergebnisse von Frey nachzuprüfen und andere kolloiddisperse Gebilde in dieser Richtung hin zu untersuchen, in der Hoffnung, damit ein neues Verfahren zum

[1]) Einige Angaben über das u bei reinen Flüssigkeiten (Wasser, Methyl-, Äthylalkohol, Azeton, Äthyläther und Benzol) bei Na-Licht finden sich bei G. Falckenberg, Ann. d. Phys. **61**, 145 (1920). — Den Mischkörper KCl-Luft untersuchte E. Stoecker, Ztschr. f. Phys. **2**, 236 (1920). Über ähnliche Systeme arbeitete A. Heydweiller, Ztschr. f. Phys. **3**, 308 (1920).

[2]) A. Frey, Koll.-Beih. **20**, 209 (1925).

Bestimmen der Gestalt von Kolloidteilchen zu gewinnen. Demnach handelt es sich im folgenden darum, die aus Formel (1a) folgende Beziehung:

$$u = \frac{\varphi_1 n_m^2 (n_1^2 - n_2^2) - n_1^2 (n_m^2 - n_2^2)}{(n_m^2 - n_2^2) - \varphi_1 (n_1^2 - n_2^2)} \qquad (2)$$

zu berechnen und die gefundenen u-Werte mit den von Wiener erörterten Fällen zu vergleichen. Einfach sind die Ergebnisse nur, wenn die Teilchen kugelig sind. Dann wird $u = 2n_2^2$, wie es Frey bei Gelatine gefunden zu haben glaubt. Es schien nicht ausgeschlossen, daß man auch etwaige andere Werte würde deuten können.

Von den in Gleichung (2) vorkommenden Größen lassen sich die BE-Werte der Lösungen nach den üblichen Verfahren bequem messen. Dagegen ergibt sich bei der Bestimmung von n_1 insofern eine Schwierigkeit, als der BE einer festen Substanz erfahrungsgemäß von dem der Substanz im dispersen Zustand deutlich verschieden ist. Es kann also nicht das unmittelbar gemessene n_1 in die Formel eingesetzt werden, sondern ein Wert, der sich aus einer Extrapolationsformel berechnen läßt. Diese gründet sich auf den gradlinigen Verlauf der BE-Prozentgehaltkurve der verschieden konzentrierten Lösungen. Die von Wintgen[1]) ausgesprochene Bemerkung, daß es sich hier tatsächlich um eine gerade Linie handelt, konnten wir auch an höchst konzentrierten Solen bestätigen.

2. Über die Versuche soll nur kurz berichtet werden, da sie nicht zu den erhofften Ergebnissen geführt haben.

Eine große Anzahl von Solen wurde untersucht, sowohl Hydrosole mit anorganischen und organischen Teilchen, wie auch Sole mit nichtwässerigen Dispersionsmitteln; es waren die folgenden: die Hydrosole des Aluminiumoxydes[2]), der Kieselsäure[3]), des Titan-[4]) und Thoriumdioxydes[5]), der Quecksilbersulfosalizylsäure[6]), der Gelatine[7]) und des

[1]) Koll.-Beih. **7**, 251 (1915).

[2]) Nach Willstätter u. Kraut (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 149 [1923]) hergestellt; Gel bei 65° gefällt, nachträgliches Reinigen des Peptisats durch Elektrodialyse.

[3]) Nach Graham; nachträgliches Reinigen durch Dialyse und Elektrodialyse.

[4]) Gewinnung des TiO_2 durch Hydrolyse des Titansulfats, Peptisation in Salzsäure.

[5]) Kohlschütter u. Frey, Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 145 (1916); Bluehbaum, Frik u. Kalkbrenner, Fortschritte a. d. Gebiet d. Röntgenstrahlen **37**, 17 (1928).

[6]) Wo. Ostwald u. Mertens, Koll.-Beih. Ambronn-Festschrift **23**, 242 (1927); Frl. Berkman u. Zocher, Koll.-Ztschr. **42**, 309 (1927).

[7]) Aus reiner Lichtfiltergelatine.

Eialbumins[1]); ferner in Methyläthylketon als Dispersionsmittel Azetyl-[2]) und Nitrozellulose.[3]) Die Sole wurden im allgemeinen nach bekannten Verfahren hergestellt, die nur bisweilen in Einzelheiten abgeändert wurden.

Der Gehalt der kolloiden Lösungen wurde im allgemeinen durch vorsichtiges Verdampfen des Dispersionsmittels und Wägen des im Vakuum getrockneten Rückstandes bestimmt. Die so erreichte Genauigkeit ist bei den anorganischen Solen gut, weniger gut bei den Proteinen und Zelluloseabkömmlingen. Die schwierige Frage, wie man den Wassergehalt des Rückstandes berücksichtigen soll, sei später erst erörtert. Bei der Quecksilbersulfosalizylsäure konnte man den Prozentgehalt in der Weise feststellen, daß man die zu peptisierende Substanzmenge abwog und jeweils das Gesamtgewicht bei bekannter Verdünnung bestimmte.

Die Dichte der Sole wurde pyknometrisch gemessen. Bei zähen Solen, wie den konzentrierten der Zellulosederivate, diente ein Pyknometer nach Art des Sprengel-Ostwaldschen, sonst meist ein Glasfläschchen von etwa 10 ccm Inhalt, das durch einen mit einer Kapillaren versehenen Stopfen verschlossen wurde. Zum Bestimmen der BE verwandten wir ein Pulfrich-Refraktrometer von Zeiß „Neukonstruktion 1895". Auf konstante Temperatur wurde sorgfältig geachtet. Als Lichtquelle diente entweder eine mit $NaNO_3$ gespeiste Bunsenflamme, oder bei den hochkonzentrierten, trüben TiO_2- und ThO_2-Solen die Natrium-Kleinlampe der Osram-Gesellschaft.

Die Dichte der festen Stoffe bestimmten wir mit einem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer. Als Füllflüssigkeit diente bei Eialbumin Benzol, bei den anderen Toluol. Bei der Quecksilbersulfosalizylsäure und den Zellulosederivaten benutzt man die später zu peptisierenden Stoffe, bei den anderen Trockenrückstände der Gehaltsbestimmung. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1.

	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	ThO_2	Hg-Sulfosalizylsäure	Eialbumin	Azetyl-	Nitrozellulose
Zustand der Substanz bei der Messung	Trockenrückstand der Prozentgehaltsbestimmung. Über dem Brenner oder im Gebläse getrocknet				Peptisat	Trockenrückstand im Exsikkator getrocknet	Peptisat	
Dichte	3,742	2,201	3,918	8,5439	2,9767	1,261	1,524	1,658

[1]) Eialbumin „ex ovo, Merck", in Wasser suspendiert, elektrodialysiert, und die Lösung von einem unlöslichen Anteil durch Zentrifugieren befreit.

[2]) Das Präparat von Schering-Kahlbaum 24 Stunden lang mit dem Dispersionsmittel geschüttelt und die Lösung kurz zentrifugiert.

[3]) Baumwolllinters wurden mit einer Nitriersäure (22,5 Proz. HNO_3; 57,7 Proz. H_2SO_4; 19,8 Proz. H_2O) bei 30° eine Stunde erhitzt. Die erhaltene Nitrozellulose war von der Art, wie man sie zur Zelluloidherstellung verwendet; der Stickstoffgehalt betrug 10,7 Proz.

Wie schon bemerkt, ließ sich der BE des kolloidgelösten Stoffes im festen Zustand nicht für die beabsichtigte Rechnung verwenden, da er im allgemeinen kleiner ist als der der betreffenden Stoffe im Dispersionszustand. Es wurde deshalb als Wert des BE für den kolloidgelösten Stoff derjenige benutzt, der sich aus dem gradlinigen Verlauf der BE-Konzentrationskurve ableiten läßt.

Wie von Wintgen in der schon erwähnten Arbeit gezeigt wurde, gilt ein solcher Verlauf nur, wenn der Gehalt der Lösung in Volumprozenten berechnet wird. Benutzt man, wie wir, Gewichtsprozente, so geht als Variable wiederum in eine lineare Gleichung, nicht der BE-Wert ein, sondern das Produkt aus BE und dem spezifischen Volumen. Man hat die Gleichung

$$n_m v_m = n_2 v_2 - \nu p_g. \tag{3}$$

Hier sind v_2 und v_m die spezifischen Volumina des Dispersionsmittels und des Sols, p_g ist der Gehalt in Gewichtsprozenten, ν ist eine Konstante. Die für die Rechnungen nach Gleichung (3) erforderlichen genauen v-Werte wurden ausgeglichen. Dazu diente die lineare Gleichung

$$v_m = v_2 - \mu p_g \tag{4}$$

in der μ eine Konstante ist. Man extrapoliert auf den Wert $n_1 v_1$ der dispersen Phase, indem man in Gleichung (3) $p_g = 100$ setzt; damit ist auch n_1 gegeben, da v_1 bekannt ist. Die Größen v_2, μ, $n_2 v_2$ und ν sind in Tabelle 2 mitgeteilt.

Tabelle 2.

	v_2	μ	$n_2 v_2$	ν
Al_2O_3	1,00251	0,0080247	1,33603	0,0093655
SiO_2	1,00208	0,0054954	1,33547	0,0066581
TiO_2	1,00295	0,0080232	1,33630	0,0078080
ThO_2	1,00091	0,0089850	1,33490	0,0113120
Hg-Sulfosalizylsäure	1,00180	0,0070467	1,33541	0,0079488
Eialbumin	1,00286	0,0026308	1,33611	0,001643
Azetylzellulose	1,217837	0,0048137	1,67769	0,0057487
Nitrozellulose	1,214307	0,0055898	1,66863	0,0067385

Wir überzeugten uns mit Hilfe des Ambronnschen Imbibitionsverfahrens[1]), daß tatsächlich der so extrapolierte n_1-Wert von dem unmittelbar gemessenen abweicht, so bei Al_2O_3, SiO_2, ThO_2 und der Azetylzellulose.

3. Erörtert man die verschiedenen in der Formel 2 vorkommenden Größen, so stellt sich heraus, daß man nur bezüglich der Werte von φ_1 sehr unsicher, daß aber leider gerade die Größe von φ_1 für den Wert des u entscheidend wichtig ist. Es genügt eine Unsicherheit für die φ_1-Werte von Prozenten, um selbst das Vorzeichen des u zu verändern. Das φ_1 hängt natürlich aufs stärkste von der Hydratation bzw. Solvatation der Kolloidteilchen ab[2]). Nun setzt ja eigentlich die Wienersche

[1]) Ambronn-Frey, Das Polarisationsmikroskop (1926), 107 ff.

[2]) Es sei hier schon bemerkt, was später noch näher ausgeführt wird, daß Frey von vornherein versucht hat, die Hydratation zu berücksichtigen.

Theorie voraus, daß keine Wechselwirkung zwischen Teilchen und Medium statthat. Man müßte sich also zunächst auf den Standpunkt stellen, daß die Solvatation zu vernachlässigen sei. Wir haben dem gemäß erst einmal versucht, das φ_1 einfach aus dem Gewicht und dem spezifischen Volumen der Trockensubstanz zu berechnen. Man erhält aber auf diesem Wege keine Werte von u, die sich eindeutig mit der Gestalt der Teilchen verknüpfen lassen. Sie sind in den meisten Fällen negativ, was die Wienersche Theorie nicht erwarten läßt. Es mag als Beispiel in Tabelle 3 der Fall der Kieselsäure angeführt werden.

Tabelle 3.

Versuche an Kieselsäure.

$\varphi_1 \cdot 10^2$	Spezifisches Volumen der Lösung	n_m	u	
0,5815	0,99508	1,33353	— 4,5	
0,8626	0,99173	1,33394	— 5,8	
1,0213	0,98985	1,33421	— 6,3	
1,3155	0,98639	1,33469	— 8,6	$n_1 = 1{,}4739$
1,6076	0,98297	1,33514	—10,2	$n_2 = 1{,}3325$
1,9460	0,97904	1,33561	—12,2	
2,5815	0,97174	1,33634	—16,8	
3,0751	0,96615	1,33705	—22,5	

Aus Tabelle 4, die eine vollständige Übersicht über unsere Ergebnisse bringt, erkennt man, daß tatsächlich in der Mehrzahl der Fälle ein negativer Wert des u erhalten wurde.

Dies gilt, wie man aus Tabelle 4 ersieht, auch für Gelatine. Es steht dies aber nicht eigentlich, wie man zunächst glauben möchte, im Widerspruch zu den Ergebnissen von Frey[1]; er benutzt, um die von ihm benutzte Volumkonzentration zu berechnen, Messungen von Walpole[2], die sich auf lufttrockene Gelatine beziehen. Diese enthält etwa 20 Proz. Wasser. Frey hat diese Werte, so wie sie sind, verwandt, weil er eben der Solvatation Rechnung tragen wollte. Um seine Ergebnisse mit den unseren vergleichbar zu machen, mußte man auf den wahren Trockengehalt umrechnen, also die Gehalte mit einem Faktor von der Größenordnung 0,8 multiplizieren. Es kommt noch hinzu, daß Frey statt des eigentlichen φ_1-Wertes eine proportionale Größe,

[1] Loc. cit. S. 216.
[2] Koll.-Ztschr. **13**, 241 (1913).

die Volumkonzentration (Gramm Substanz in 100 ccm) verwendet.[1]) Berücksichtigt man diese Umstände, im übrigen die von Frey zur Berechnung benutzten Zahlen, so erhält man gleichfalls negative u-Werte, die zwischen —2,91 und —3,04 schwanken, merklich im Einklang mit den Ergebnissen der Tabelle 4.

Tabelle 4.
Gesamtergebnis.

	$\varphi_1 \cdot 10^2$	n_1	n_2	n_m	u
Al_2O_3 [2])	von 0,136 bis 1,047	1,4919	1,3325	von 1,33333 bis 1,33789	von — 2,41 bis — 2,47
SiO_2	von 0,581 bis 3,075	1,4739	1,3325	von 1,33353 bis 1,33705	von — 4,5 bis — 22,5
TiO_2	von 0,373 bis 7,577	2,1764	1,3325	von 1,33657 bis 1,41991	von — 23,0 bis — 14,9
ThO_2 bei 25° . . .	von 0,081 bis 1,609	1,7489	1,3325	von 1,33374 bis 1,34302	von — 3,47 bis — 6,76
Hg-Sulfosalizylsäure	von 0,172 bis 2,323	1,6090	1,3330	von 1,33304 bis 1,34388	von - 4,39 bis — 4,54
Gelatine bei 17,5° .	von 0,62 bis 3,10	1,4871	1,3332	von 1,33480 bis 1,34110	von — 3,04 bis — 3,02
Eialbumin	von 0,90 bis 3,10	1,4777	1,3325	von 1,33441 bis 1,33946	von — 3,44 bis — 3,04
Azetylzellulose . . .	von 1,047 bis 7,277	1,6804	1,3778	von 1,37899 bis 1,38711	von — 1,26 bis — 1,32
Nitrozellulose	von 0,428 bis 2,746	1,6496	1,3741	von 1,37470 bis 1,37841	von — 1,34 bis — 1,20

Es erscheint uns aber willkürlich, gerade mit einem Wassergehalt von 20 Proz. als Hydratwasser bei der kolloidgelösten Gelatine zu rechnen und diesen Wert über einen größeren Konzentrationsbereich als konstant anzusehen. Wir haben daher Bedenken, den von Frey erhaltenen positiven Wert des u von etwa 3,5, der mit der Kugelform der Teilchen übereinstimmen würde[3]), als beweisend zu betrachten. Andere Theorien

[1]) Er benutzt die Walpoleschen Werte, die in Gramm in 100 ccm angegeben sind, mit einer Korrektur für die Volumkontraktion. Die Formel 2 fordert aber, daß φ_1 dimensionslos ist; unsere φ_1-Werte sind demgemäß Volume des kolloidgelösten Stoffs in 100 ccm.

[2]) Wenn nichts anderes vermerkt, ist die Versuchstemperatur 20°.

[3]) Ein so eindeutig isotropes Verhalten ist übrigens nach dem Röntgenogramm der Gelatine [siehe z. B. Abitz, Gerngroß u. Herrmann, Naturwiss. **18**, 754 (1930); Ztschr. phys. Chem. B. **10**, 371 (1930)] unwahrscheinlich geworden.

der Solvatation würden in kolloiden Lösungen eine viel größeren und vom Gehalt abhängigen Wert der Hydratation verlangen.[1])

Nach diesem allem halten wir die Wienersche Theorie der Brechungsexponenten von Gemischen nicht für geeignet, etwas über die Gestalt der Kolloidteilchen auszusagen. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, daß die Voraussetzungen der Theorie nicht erfüllt sind. Einmal muß man wohl, wie es Frey versucht hat, mit einer Solvatation rechnen. Dies ist aber nicht im Einklang mit der genannten Theorie, weil sie ja voraussetzt, daß keine Wechselwirkung zwischen Teilchen und Medium besteht. Dann fordert die Theorie eine scharfe Phasengrenze zwischen Teilchen und Flüssigkeit[2]), während man vermutlich in Wirklichkeit mit einem Übergangsgebiet rechnen muß, dessen Brechungskoeffizient sich stetig verändert. Schließlich sind die Teilchen wohl in sehr vielen Fällen nicht nur ihrer äußeren Gestalt nach anisotrop, sondern auch im Innern, d. h. sie sind kristallin oder mesomorph, was ja gleichfalls nicht von der Theorie vorausgesetzt wird.

Zusammenfassung.

Es wurde für eine größere Zahl kolloider Lösungen der Brechungskoeffizient in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen und versucht, auf diese Ergebnisse die Wienersche Theorie der Brechungskoeffizienten von Gemischen anzuwenden. Man erhielt aber in keinem Fall einen Formkoeffizienten u, der sich vom Standpunkt der Theorie aus mit einer bestimmten Gestalt der Teilchen erklären ließ. Die Theorie versagt vermutlich deshalb, weil ihre Voraussetzungen in diesen kolloiden Lösungen nicht erfüllt sind.

[1]) Siehe G. V. Schulz, Ztschr. physik. Chem. A. **158**, 237 (1932); **161**, 441 (1932).

[2]) Daß dies eine Voraussetzung der Wienerschen Theorie ist, die vermutlich von der Wirklichkeit nicht erfüllt wird, war Herr Frey so liebenswürdig, uns aufmerksam zu machen.

Die Einwirkung von Ultraschallwellen auf Gele, insbesondere thixotrope Gallerten.

In einer grundlegenden Arbeit haben Wood und Loomis[1]) die physikalischen und biologischen Wirkungen von Schallstrahlen hoher Frequenz erstmalig beschrieben, die sie nach dem Vorgang von P. Langevin[2]) erzeugt haben. In rascher Folge sind seitdem eine Reihe Arbeiten erschienen, die sich hauptsächlich mit den physikalischen[3]) und biologischen[4]), vereinzelt auch mit chemischen[5]) Wirkungen der Ultraschallstrahlen befassen. Unter ihrem Einfluß verlaufen manche chemischen Reaktionen anders als sonst, Flüssigkeiten werden entgast, Kristallisationen beschleunigt und, was für die Kolloidchemie besonders interessant ist, nicht mischbare Flüssigkeiten werden emulgiert.

Auf Veranlassung des einen von uns (Freundlich) hat Professor Wood später ein thixotropes Eisenoxydgel der Wirkung von Ultraschallstrahlen ausgesetzt und dabei beobachtet, daß es sich verflüssigt. Diese oder ähnliche Befunde sind bisher nicht ausführlich veröffentlicht worden[6]).

Zur weiteren Verfolgung dieser Frage, sowie um die Methode der Ultraschallwellen für die Kolloidchemie ganz allgemein nutzbar zu

[1]) Phil. Mag. (7) **4**, 418 (1927).

[2]) Sound Transmitters for Under-Water Signalling, British Patent No. 145691 (1921).

[3]) Siehe u. a. T. P. Abello, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 699 (1927); Phys. Rev. (2) **31**, 157 (1928); W. T. Richards, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 310 (1929); S. J. Sokoloff, Elektr. Nachrichtentechnik **6**, 454 (1929); W. T. Richards, Proc. Nat. Acad. Amer. **17**, 611 (1931); K. Röhrich, Ztschr. f. Physik **72**, 813 (1932).

[4]) Siehe u. a. F. G. Schmitt, Protoplasma **7**, 332 (1929); N. Harvey, Biol. Bull. **59**, 306 (1930); N. Harvey u. A. L. Loomis, Journ. of Physiology **15**, 147 (1931).

[5]) Siehe u. a. W. T. Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 3086 (1927) u. **51**, 1727 (1929); F. O. Schmitt, C. H. Johnson u. Olson, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 370 (1929).

[6]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, 4. Aufl., Bd. II, 616 (1932); Marinesco, Compt. rend. **194**, 1824 (1932); H. Freundlich, F. Rogowski u. K. Söllner, Ztschr. phys. Chem. A. **160**, 469 (1932).

machen, haben wir eine solche Apparatur zur Erzeugung von Ultraschallwellen aufgestellt.

Das Prinzip der Anordnung ist das folgende: Eine in entsprechender Weise aus einem piezoelektrischen Quarz geschnittene Platte liegt zwischen einer Metallplatte als unterer und einem Metallring als oberer Elektrode in einem Bade von Transformatorenöl. Die Quarzplatte wird durch hochfrequenten Wechselstrom, dessen Frequenz mit der mechanischen Eigenschwingung der Platte übereinstimmt, bei Spannungen bis etwa 20000 Volt erregt, d. h. in Schwingung versetzt. — Wir arbeiten vorläufig mit einer Frequenz in der Gegend von 250000 in der Sekunde. — Die Schwingungsenergie überträgt sich auf das umgebende Ölbad; oberhalb des Quarzes entsteht in dem Öl eine lebhafte Flüssigkeitsbewegung, die bei höheren Spannungen, wie wir sie zu unseren Versuchen verwendet haben, als lebhafte Ölfontäne von mehreren Zentimetern Höhe zu sehen ist. In diese Ölfontäne bringt man die in starkwandigen Reagenzgläsern enthaltenen Präparate hinein, wenn man sie der Wirkung der Ultraschallwellen aussetzen will.

In der vorliegenden Arbeit wird nun diese Apparatur und unsere Erfahrungen mit ihr, sowie die Wirkung von Ultraschallstrahlen auf Gele, insbesondere thixotrope, näher beschrieben.

I. Die Apparatur.

Die Apparatur gliedert sich in zwei Teile, einen Hochfrequenzgenerator einerseits und den Quarz mit den zugehörigen Elektroden, dem Ölbad usw. anderseits.

Unser Hochfrequenzgenerator, ein Sender mit etwa 2,5 kW maximaler Energieaufnahme setzt sich in üblicher Weise aus einer Gleichrichteranlage und dem Schwingungskreis zusammen. Wechselstrom aus dem städtischen Netz (220 Volt und 50 Perioden) wird zunächst in einem Regeltransformator auf die erforderliche Primärspannung herabtransformiert, in einen Hochspannungstransformator (Maximalspannuug 2.10350 Volt) geleitet und gelangt zu zwei im Gegentakt geschalteten Gleichrichterröhren. Zur Glättung des so erhaltenen pulsierenden Gleichstromes dient ein Ausgleichkondensator. Der Strom tritt über eine Drosselspule, die zur weiteren Glättung dient, eine Schmelzsicherung und ein Milliamperemeter in den Schwingungskreis über. Der selbst gesteuerte Schwingungskreis besteht aus zwei parallel geschalteten Senderöhren, Kapazität und Selbstinduktion. Als Kapazität dienen zwei Minosflaschen zu je 500 und und eine zu 1000 cm, die beliebig parallel und hintereinander geschaltet werden können. Die Selbstinduktion kann durch Wahl verschiedener Abgriffe an der Spannungsteiler- (Primär-) Spule variiert werden. Die feinere Regulierung und Abstimmung auf die Eigenschwingung des Quarzes wird durch ein Variometer ermöglicht. Die Kopplungsspule, von der aus die Hochspannung den Elektroden über Kupferrohre zugeführt wird, ist in der vertikal stehenden Primärspule beweglich angeordnet.

Der von uns verwandte Sender (vgl. Fig. 1) war für unsere Zwecke von Siemens & Halske besonders konstruiert worden. Dank der zweckentsprechenden Anordnung gestaltet sich das Arbeiten äußerst einfach, so daß Störungen des Betriebes kaum auftreten.

Anordnung des Quarzes. Über die Anordnung des Quarzes, die Art der Elektroden und die verschiedenartigen Bedingungen, unter denen eine in Öl befindliche Quarzplatte von der für unsere Zwecke notwendigen Größe (60 — 70 mm Durchmesser, 10 mm Dicke) zum Schwingen mit starken mechanischen Wirkungen gebracht wird, ist bisher außer einigen allgemeinen Bemerkungen in den angegebenen Arbeiten nichts veröffentlicht worden. Es erscheint daher ein näheres Eingehen auf dieses Kapitel gerechtfertigt.

Elektroden. Wie in der Einleitung bereits beschrieben, legt man an den Quarz eine Wechselspannung an, die in der Frequenz mit seiner mechanischen Eigenschwingung übereinstimmen muß. Bei fehlerlosen Kristallplatten ist es möglich, auf diesem Wege große Mengen elektrischer Energie in mechanische umzuwandeln.

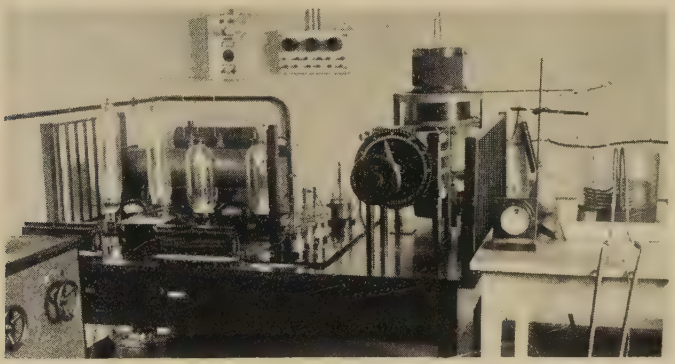

Fig. 1.

Die Größe der Energieausbeute wechselt sehr mit dem Material, mit der Form und Anordnung der Elektroden. Ein für uns brauchbares Elektrodensystem mußte eine starke Konzentrierung der Schwingungen, also einen hohen Ölsprudel mit relativ kleiner Grundfläche ermöglichen. Dies wurde, wie es auch Wood angibt, erreicht durch einen Bleiblock als untere und einen Messingring als obere Elektrode.

Bei unseren Versuchen, ein geeignetes Elektrodensystem auszuwählen, gingen wir von großen, etwa 5—7 mm dicken Metallplatten als unteren Elektroden aus. Es zeigte sich dabei, daß harte, elastische Metalle wie Eisen und Stahl wenig geeignet sind. Die Schwingung des Quarzes überträgt sich großenteils auf die Platte. Durch deren Schwingung wird, namentlich wenn sie unter dem Quarz hervorragt, das Öl auch indirekt erregt. Die Bewegung der Öloberfläche ist dann recht gleichmäßig, es kommt nicht zur Ausbildung eines Ölsprudels. Ein Stahlblock mit dem Durchmesser des Quarzes und einer Höhe von 6—10 cm erschien noch weniger zweckdienlich. Hier kann der Quarz sehr oft gar nicht zum Schwingen gebracht werden, was man bei Elektroden aus hartem Metall oft beobachten kann. Ohne einen sonst ersichtlichen Grund zerbrach einmal ein Quarz auf einer solchen Elektrode. Wir möchten dies auf die Härte des Materials zurückführen.

Von weicheren Metallen kommen für die untere Elektrode hauptsächlich Zink, Messing und Blei in Betracht. Zink und Messing geben schon recht gute Effekte. Noch besser aber ist Blei. Hier erwies sich ein mindestens 10 mm, zweckmäßig 20 und mehr mm, dicker zylindrischer Block mit etwa dem gleichen Durchmesser wie dem des Quarzes als die günstigste Form. Durch einen kleineren Durchmesser wurde die Schwingung ungünstig beeinflußt, der Ölsprudel war breiter und weniger intensiv.

Der Bleiblock ruht auf drei Glasfüßen fest auf dem Boden des Ölgefäßes und wird noch durch ein Glasdreieck in horizontaler Richtung arretiert. Auf der unteren Elektrode, die zweckmäßig plangeschliffen und poliert wird, liegt der Quarz fest auf[1]). Er soll von ihr nur durch eine sehr dünne, gasblasenfreie Ölschicht getrennt sein. Bei guter Lagerung ist eine merkliche Erregung des Quarzes schon durch die untere Elektrode allein möglich. Den gewünschten starken Effekt erzielt man aber nur unter Zuhilfenahme einer zweiten Elektrode; er wird bei allmählicher Annäherung einer oberen Elektrode rasch größer. In der Nähe des Quarzes sind einige bestimmte Elektrodenabstände durch einen besonders starken Effekt ausgezeichnet, offenbar diejenigen, die einem einfachen Vielfachen der halben Wellenlänge im Öl entsprechen[2]). Die günstigste Stellung ist dann erreicht, wenn die obere Elektrode leicht auf dem Quarz aufliegt. Ihre optimale Größe und Form, bzw. das günstigste Material muß empirisch bestimmt werden. Am besten eignet sich Messing. Eisen und Stahl scheiden wegen ihrer Härte aus, Bleiringe mit der hier erforderlichen geringen Dicke — die Masse der oberen Elektroden soll anscheinend möglichst gering sein — werden leicht deformiert und geben zu Überschlägen Anlaß. Da wir kreisrunde Quarzscheiben verwenden (vgl. weiter unten), lag es nahe, vor allem kreisrunde Elektroden, vornehmlich mit kreisrundem Ausschnitt, zu untersuchen. Die Form des Ausschnittes ist übrigens bei gleichen Größen von geringem Einfluß. Bei einer Serie von Ringelektroden wurde der äußere und der innere Durchmesser systematisch variiert. Bei Platten, bzw. Ringen mit sehr kleinem Ausschnitt hat man keinen Sprudel, es werden nur Teile der Öloberfläche gleichmäßig stark bewegt. Bei größeren Ausschnitten konzentriert sich die Bewegung zunächst zu einem ziemlich ausgedehnten Wellenberg über dem Quarz, der dann bei weiterer Vergrößerung des Ausschnittes an flächenhafter Ausdehnung verliert und stark zunimmt. Noch schmalere Ringe geben geringere Effekte, doch findet man meist noch eine zweite besonders günstige Größe des Ausschnittes. Bei ganz schmalen Ringen (etwa 5 mm Breite) nimmt der Effekt wieder ab; auch die sehr störenden Überschläge mehren sich. Es ist offenbar das Verhältnis der erregten zur unerregten Quarzfläche zu klein.

Dem Durchmesser der oberen Elektrode ist eine obere Grenze durch die Größe des Quarzes gezogen; um die Überschlagswege zwischen den beiden Elektroden nicht zu klein werden zu lassen, soll sie nicht über den Rand des Quarzes hinausragen. Zweckmäßig wählt man ihren äußeren Durchmesser um etwa 2 mm kleiner als den des Quarzes; bei noch kleineren verschlechtert sich der Effekt mit der Vergrößerung der unerregten Fläche. Für eine Quarzplatte z. B. von 60 mm Durchmesser bewährten sich gut 0,5 mm dicke Ringe mit 58 mm äußerem und 42 mm oder 35 mm innerem Durchmesser.

Die Stromzuführung soll besonders bei der oberen Elektrode über weichen Kupferdraht, am besten Hochfrequenzlitze, nicht aber über einen starren Stab

[1]) Bei längerem Schwingen entsteht in der Bleiunterlage des Quarzes ein Muster von kleinen in bestimmter Ordnung nebeneinander liegenden Vertiefungen von etwa 1 mm Breite und geringer Tiefe.

[2]) Siehe Wood u. Loomis, loc. cit. S. 421.

oder ähnliches erfolgen, da sonst viel Schwingungsenergie nutzlos abgeleitet wird. Weniger wichtig ist das bei der ohnehin schon festgelagerten unteren Elektrode. Zum gefahrlosen Arbeiten überzieht man die sorgfältig geglättete Litze am besten noch mit einem Glasrohr.

Der Effekt bleibt nur dann konstant, wenn sich der Quarz gegenüber den Elektroden nicht verschiebt. Um dies zu verhindern, erhielt der als untere Elektrode dienende Bleiblock an seinem Rande vier Führungsröhren, durch die Glasstäbe an dem Quarz vorbeigeführt werden, die ihm nach jeder Seite etwa $^1/_2$ mm Spielraum lassen; sie werden durch schwache Spiralfedern nach unten gezogen und drücken mit kleinen Haken die obere Elektrode leicht gegen den Quarz. (Die endgültige Form eines Elektrodensystems ersieht man in Fig. 2.)

Beim Zusammenlegen der Quarzplatte mit den Elektroden hat man, wie schon bemerkt, darauf zu achten, daß alle Teile möglichst unmittelbar aneinander haften, gewissermaßen mit einer dünnen Ölschicht aneinander kleben. Dazwischen gelagerte Luftblasen geben Anlaß zu Funkenbildung, die bei längerer Dauer zur Zerstörung des Quarzes führen kann.

Unbenutzte Elektroden geben bei erstmaliger Beanspruchung große Mengen adsorbierter Gase ab, was bei höheren Spannungen stets zu Durchschlägen führt. Man treibt sie zweckmäßig bei geringer Erregung des Quarzes aus. Ganz analog verhalten sich neue, namentlich nicht polierte Quarze. Es empfiehlt sich, Elektroden und Quarze, nachdem sie einmal entgast sind, dauernd unter Öl aufzubewahren.

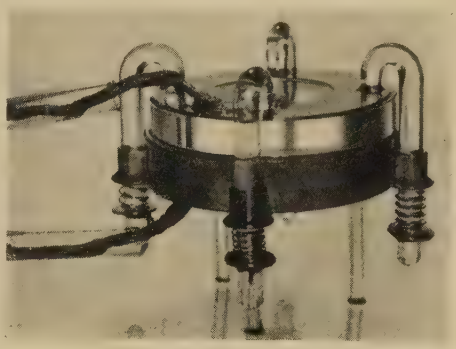

Fig. 2.

Das Ölbad. Da die angewandte Spannung 15—20 000 Volt, bei Spitzenleistungen bis zu 50 000 Volt beträgt, der Elektrodenabstand aber nur etwa 1 cm ist, kommen als Badflüssigkeiten nur völlig trockene, hochisolierende Dielektrika in Betracht. Benzol, Toluol, Xylol oder ähnliches haben wir wegen ihres niedrigen Siedepunktes und der damit verbundenen Entzündungsgefahr nicht verwandt.

Einige hochsiedende Öle wurden auf Durchschlagsfestigkeit, Hygroskopizität, Entflammbarkeit und Viskosität geprüft. Reines Paraffinöl (Kahlbaum-Schering) schien am besten zu sein, wurde aber wegen des relativ hohen Preises bei dem anfänglich ziemlich starken Verbrauch für die Dauer nicht verwandt. Verschiedene Transformatorenöle erwiesen sich untereinander als weitgehend gleichwertig. Bei unseren Versuchen arbeiteten wir mit einem Transformatorenöl amerikanischer Herkunft, das uns von der Deutschen Vakuum-Öl Aktiengesellschaft in Hamburg in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden war.

Ungereinigtes bzw. im Gebrauch verschmutztes Öl kann leicht regeneriert werden. Wir saugen es mehrmals durch doppelt gelegte, gehärtete Filter, danach wird es auf dem Wasserbad im Vakuum erhitzt und nach dem Abkühlen nochmals längere Zeit evakuiert. Es soll dann nur wenig fluoreszieren und ganz klar sein.

Um die gelöste Luft in ihrer schädlichen Menge zu entfernen, ließen wir, ähnlich wie zur Entgasung der Elektroden, den Quarz einige Zeit im Öl bei

geringer Spannung mehrere Minuten schwingen, bis das eigentümliche Geräusch der Entladungen an Luftbläschen zwischen Quarz und Elektrode nicht mehr auftritt. Einmal gründlich entgastes Öl gibt bei nicht zu seltener Benutzung weiterhin kaum Anlaß zu Störungen.

Als Ölbehälter verwendeten wir einen Filterstutzen von 20 cm Radius und, um das lästige Umherspritzen des Öles zu vermeiden, von 30 cm Höhe. Da sich bei längerem Schwingen des Quarzes das Öl ziemlich stark erwärmt und schließlich zu dampfen beginnt, dieser Wärmeeffekt aber im allgemeinen sehr unerwünscht ist, wurde als Wasserkühlung eine große Kupferspirale (8 mm lichte Weite) eingebaut. Der schwingende Quarz bewegt das Öl so stark, daß eine besondere Rührung nicht notwendig ist. Diese Kühlung erwies sich als sehr wirksam; bei normaler Beanspruchung konnte das Öl leicht auf Zimmertemperatur gehalten werden. — Aus Sicherheitsgründen liegt die Kupferkühlung an der Hochspannungserde; die Zu- bzw. Ableitung erfolgt über 10 m lange Schlauchleitungen.

Der Piezoquarz.[1]) Es ist an dieser Stelle nicht möglich, auf die piezo-elektrischen Eigenschaften des kristallisierten Quarzes einzugehen, wir müssen auf die Literatur verweisen.[2]) So viel aber muß gesagt werden, daß die übliche Verwenduug von Piezoquarzen in der Hochfrequenztechnik als Frequenznormalen und zu Steuerungszwecken stets nur mit einer sehr geringen mechanischen Beanspruchung verknüpft ist; es kommt allein auf die Tatsache an, daß die mechanische Eigenschwingung eines solchen Kristalls außerordentlich scharf definiert ist. Bei unseren Versuchen hingegen handelt es sich darum, den Quarz zur Umwandlung sehr großer elektrischer Energie — mehrere 100 Watt — in mechanische zu verwenden.

Unsere Quarzplatten waren aus fehlerfreiem, völlig klarem Bergkristall so geschnitten, daß die optische und eine der drei gleichwertigen elektrischen Achsen parallel den Deckflächen liegen, zwei elektrische sie in einem Winkel von 60° durchsetzen.

Aus technischen Gründen kommen vor allem runde und rechteckige (quadratische) Scheiben in Betracht. Wir haben durchgehend runde von 60, meist 70 mm Durchmesser verwandt. Ihre Dicke ist in einfacher Weise mit der Schwingungszahl verknüpft[3]), sie betrug 8 bzw. 10 mm entsprechend einer Frequenz von etwa 210 000 bzw. 250 000 Hertz, d. h. einer elektrischen Wellenlänge von etwa 1400 bzw. 1200 m. Versucht man mit wesentlich kleineren Kristallen zu arbeiten, so ist der Effekt für unsere Zwecke bald zu gering. Es empfiehlt sich, polierte Quarze zu verwenden. An diesen ist weniger Gas adsorbiert; sie geben von Anfang an zu Durchschlägen kaum Anlaß.

Gelegentlich wurden versilberte Quarze verwendet, um so die erregende Spannung unmittelbar an den Quarz heranzuführen. Die Zuleitungsdrähte wurden nicht an die Versilberung angelötet, da wir ein Springen des Quarzes befürchteten; der Strom wurde durch leichtaufsitzende Kontakte zugeführt. Hier kam es aber zur Funkenbildung, wobei die Silberspiegel angegriffen werden. — Ein befriedigendes Resultat haben unsere wenigen Versuche in dieser Richtung nicht ergeben.

---

[1]) Die für unsere Versuche notwendigen Quarze wurden uns in entgegenkommender Weise von der Firma Radio Aktiengesellschaft D. S. Löwe, Berlin-Steglitz, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier unsern besten Dank aussprechen möchten, ganz besonders Herrn Oberingenieur Eberhard, dem wir auch eine Reihe wertvoller Ratschläge verdanken.

[2]) Vgl. z. B. A. Meißner, Naturw. **17**, 25 (1929) u. P. Vigoureux „Quartz Resonators and Oszillators" London 1931.

[3]) Vgl. P. Vigoureux, loc. cit. S. 59 u. 72.

Die Erregung des Quarzes erfolgt am besten allmählich, was bequem durch Steigerung der Primärspannung erreicht wird. Die Frequenz, die man hierbei an den Quarz anlegt, muß keineswegs mit seiner mechanischen Eigenfrequenz in scharfer Resonanz stehen, schon bei einem merklichen Frequenzunterschied gerät er in lebhafte Schwingung. Zur Erzielung des optimalen Effektes muß man durch langsame Drehung der Variometerspulen gegeneinander Resonanz herstellen. Diese ist kenntlich durch ein Maximum des Ölsprudels (bei gleichbleibender Primärspannung) bzw. auch durch eine vermehrte Stromaufnahme des Schwingungskreises. Die Resonanzeinstellung des Hochfrequenzgenerators ist für eine Quarzscheibe und das zugehörige Elektrodensystem dauernd die gleiche, so daß man bei späteren Versuchen ohne weiteres in wenigen Sekunden eine hohe Leistung erzielen kann. Gelegentlich freilich kommt der Hochfrequenzgenerator, gerade wenn er mit dem Quarz in Resonanz ist, nicht in Schwingung, es empfiehlt sich dann bei etwas kürzerer Wellenlänge mit Erregung zu beginnen und erst später die richtige Frequenz einzuregulieren.

Wird der schwingende Quarz berührt, z. B. mit dem Glas, das das zu bestrahlende Präparat enthält, so reißt die Schwingung gelegentlich ab. Die Ringelektrode darf — wie oben angedeutet — nur durch leichten Federdruck auf den Quarz gehalten werden; wird er zu stark gepreßt, so gerät er oft nicht in Schwingung.

Man hat den Eindruck, daß die Quarze bei länger dauernder Beanspruchung „Gewöhnung" zeigen; sie vertragen dann eine sehr viel stärkere Belastung als anfangs, ohne daß die Schwingung abreißt oder Funkenbildung eintritt. Auch gegen Druck oder Berührung werden sie anscheinend weniger empfindlich.

Bei starker Beanspruchung (vgl. unten) erhitzen sich die Quarze sehr merklich, obwohl sie in Öl von Zimmertemperatur schwingen. Wir haben daher — kristallisierter Quarz ist bekanntlich gegen Temperaturunterschiede im Gegensatz zu Quarzglas recht empfindlich — bei längerer Benutzung Pausen eingeschaltet.

Bei der Beschreibung der Elektroden wurde auch von dem Ölsprudel gesprochen, der sich über dem schwingenden Quarz ausbildet. Es muß hier nachgetragen werden, daß dieser Sprudel namentlich bei starker Beanspruchung des Quarzes keineswegs eine allseitige gleichmächtige Erhebung der Öloberfläche darstellt, sondern meist in zwei oft auch in vier Teilstrahlen auseinanderspritzt, was wohl mit der Schwingungsform der Quarzplatte — zwei elektrische Achsen gehen unter einem Winkel von 60° durch die Platte hindurch, die dritte liegt in ihr — zu erklären ist.

Über die Abhängigkeit der Größe des Oelsprudels bzw. der vom Quarz aufgenommenen Energie von der angelegten Spannung wird weiter unten berichtet.

Während unserer anfänglichen Versuche ist ein Quarz durch Bruch zugrunde gegangen; vermutlich durch Funkenbildung. Länger dauernde oder starke Funkenbildung führen zu einem Angriff der Quarzoberfläche. Von diesen beschädigten Stellen gehen früher oder später Sprünge aus, die beim Schwingen rasch wachsen, bis der Quarz schließlich ganz zerbricht. Es gelingt zwar noch, die Bruchstücke zur Schwingung anzuregen, doch ist der Effekt stark verringert. Einmal ist es gelungen, einen oberflächlich stark beschädigten Kristall durch Abschleifen „zu retten". Vermeidet man Funkenbildung, so scheinen die Quarze eine nicht übermäßige Belastung (vgl. weiter unten) beliebig lange auszuhalten.

Betrieb und Leistung der Apparatur. Im Voranstehenden haben wir die einzelnen Teile der Apparatur ausführlich beschrieben. Es muß jetzt noch auf die Abstimmung der einzelnen Teile gegeneinander eingegangen werden, sowie auf die Leistung der gesamten Anordnung.

Von großem Einfluß auf die nutzbare Intensität der Schallwellen ist die Höhe der Ölschicht, die den schwingenden Quarz bedeckt: Ist sie nur wenige Zentimeter dick, so erscheint bei stärkerem Schwingen die oben mehrmals erwähnte Ölfontäne, von der das Glas mit dem zu behandelnden Präparat allseitig in einer Höhe von mehreren Zentimetern erregt werden kann. Geht man zu größeren Ölschichten, z. B. 5, 10 und noch mehr Zentimetern über, so wird der Sprudel immer geringer und schließlich ist nur noch ein leichtes Wallen der Oberfläche zu sehen. Es ist dann nicht möglich, auch nahe oberhalb des Quarzes eine Stelle zu finden, an der eine starke Wirkung zu erzielen ist.

Benutzt man nicht allzu kleine Ölbäder, so ist der Effekt von ihrer Größe weitgehend unabhängig, auch der Abstand der Elektroden vom Boden des Bades ist von geringem Einfluß. Wir haben der Kühlung wegen große Bäder bevorzugt und mit Ölhöhen von etwa 2 cm über dem Quarz gearbeitet.

Tabelle 1.

Primärspannung in Volt	Primärleistung in Watt	Sekundär-Hochfrequenzspannung in Volt	Ölsprudel
50	250	16000	1 cm
60	380	19500	2 „
70	510	22500	3—4 „
80	670	26000	4—5 „
90	850	28000	5—6 „
100	1020	32500	6—7 „
105	1120	34000	7 „
110	1220	35500	>8 cm; zerteilt
120	1420	39000	>8 „ „

Tabelle 1 gibt Auskunft über die Abhängigkeit der Höhe und Intensität des Ölsprudels unter den genannten Bedingungen, von der dem Hochspannungstransformator zugeführten Primärspannung (Spalte 1) bzw. Energie (Spalte 2) bzw. der an den Quarz angelegten Hochspannung (Spalte 3). Die Hochspannungswerte sind Scheitelwerte, gemessen mit einer Kugelfunkenstrecke. Da sich die Spannung mit der Belastung ändert, kommt ihnen nur sehr geringe Genauigkeit zu.

Die oben gegebenen Werte stellen wegen des Verlustes in der Apparatur nicht die Leistung des Quarzes dar. Diese kann aus der Erwärmung des Ölbades angenähert bestimmt werden. Einmal erscheint die gesamte vom Quarz aufgenommene Energie als Wärme. Außerdem muß man mit einer gewissen Erwärmung infolge dielektrischer Verluste im Öl rechnen. Wir haben also einen Quarz bei der Belastung, mit der wir normalerweise gearbeitet haben. einige Minuten schwingen lassen und die Temperaturerhöhung des Ölbades gemessen. Darauf wurde das Ölbad von der gleichen Anfangstemperatur aus durch einen elektrischen Heizkörper in derselben Zeit um den gleichen Betrag erwärmt und die zugeführte Energiemenge bestimmt und so die vom Quarz aufgenommene Energiemenge berechnet. Sie beträgt bei der von uns normalerweise verwandten Belastung, einer Primärspannung von etwa 85 Volt (entsprechend einer dem Schwingungskreis zugeführten Stromstärke von 100 mA) etwa 240 Watt, bei einer Primärspannung von 100 Volt (entsprechend einer primären Hochspannungsstromstärke von etwa 117 mA), mit der wir gelegentlich zur Erzielung stärkerer Effekte gearbeitet haben, etwa 300 Watt.

Welcher Teil der so gemessenen Energie maximal nutzbar zu machen ist, haben wir noch nicht festgestellt. Es ist auch schwer zu sagen, wieviel Schwingungsenergie den Präparaten selbst zugeführt wird. Man ist auch hier vorläufig auf rein kalorimetrische Daten angewiesen. Die Erwärmung der Präparate rührt ja nicht nur von der Umsetzung von Schwingungsenergie in ihnen her, sondern auch von der Wärmeentwicklung an der Phasengrenze gegen das Glas (vgl. unten), sowie der Wärmezufuhr aus dem Ölbad. Die Erwärmung von 5 ccm Wasser in einem Reagenzglas derart, wie wir sie gewöhnlich verwendet haben (vgl. unten), betrug unter unseren normalen Versuchsbedingungen nach 30 Sekunden 2,7°, nach einer Minute 7,0°, nach zwei Minuten 11,0°, nach drei Minuten 12,7°, nach fünf Minuten 15,7°, während die Temperatur des Ölbades nach dieser Zeit von 23,1° auf 23,5° gestiegen war. —

Die Wirkung der Schallwellen ist stark vom Material, Form und Größe der Gefäße abhängig, die die zu behandelnden Präparate enthalten.

Praktisch haben wir nur Glasgefäße verwandt, auf sie beziehen sich auch die folgenden Angaben.[1])

Der Versuch, die Wirkung dadurch zu konzentrieren, daß man beispielsweise Standzylinder mit großem ebenen Boden in den Ölsprudel hält, also eine größere Fläche der Wirkung der Schallwellen aussetzt, als dem Querschnitt des Präparates entspricht, hat zu einem befriedigenden Resultat nicht geführt. Ähnlich sind Kolben oder weite Reagenzgläser, deren Durchmesser größer ist als etwa der Ausschnitt der Ringelelektrode, weniger geeignet, um starke Wirkungen zu erzielen. Für die im Nachfolgenden beschriebenen Gelversuche haben wir durchgehend Reagenzgläser normaler Weite — diese erscheinen vorzüglich geeignet — und nur gelegentlich solche von 35 mm Durchmesser verwendet; sie werden mittels Reagenzglashaltern, die an langen Isolierstäben befestigt sind, leicht eingeklammert, lotrecht hängend in den Ölsprudel gebracht[2]); für größere Gläser oder längere Wirkung verwenden wir ein entsprechendes Stativ.

Bei Gefäßen mit halbkugeligem Boden ist es von nicht zu erheblichem Einfluß, ob man sie einige Millimeter höher oder tiefer in den Ölsprudel hineinhält. Man ist bei einiger Übung in der Lage, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln hinreichend reproduzierbare Werte zu erhalten; eine genaue Dosierung oder Messung der zugeführten Energie war für unsere bisherigen Versuche aber nicht notwendig. Auch war es fast belanglos, ob man gewöhnliches Jenaer oder Kaliglas verwendet, die mechanische Beanspruchung der Gefäße ist gering. Soll aber beispielsweise Quecksilber zerstäubt werden[3]), so empfiehlt es sich unbedingt, wegen der hier vorhandenen Bruchgefahr, schwache Gläser nicht zu verwenden. Stets ist auch ein Durchschlag durch die Präparatengläser zu vermeiden.

Will man, wie es gelegentlich nötig ist, beispielsweise einen festen Körper, der das Ölbad verunreinigen könnte, direkt behandeln, so bringt man zweckmäßig in geringer Entfernung oberhalb des Quarzes ein etwas Öl enthaltendes Becherglas an; in diesem bildet sich dann der Ölsprudel nicht sehr viel schlechter aus als ohne Glas.

---

[1]) Glas ist auch, von allem anderen abgesehen, rein wellenphysikalisch betrachtet, ein günstiges Zwischenmedium. Vgl. Sokoloff, loc. cit. S. 223.

[2]) Es empfiehlt sich, Glas- oder auch Korkstopfen während der Bestrahlung zu entfernen, da sonst an der Berührungsstelle mit dem Reagenzglas starke Erwärmung auftritt. (Näheres vgl. unten.)

[3]) H. B. Bull u. K. Söllner, Koll.-Ztschr. **60**, 263 (1932).

II. Experimenteller Teil.[1])

1. Wie in der Einleitung angedeutet, sind wir bei unseren Untersuchungen an Gelen von der Verflüssigung thixotroper Eisen- und Aluminium-Hydroxyd-Gallerten durch Ultraschallwellen ausgegangen.

Auf die Beschreibung der Herstellung, der Eigenschaften und des Verhaltens dieser thixotropen Gele kann verzichtet werden[2]). Es mag nur daran erinnert werden, daß sie durch mechanische Beanspruchung z. B. durch Schütteln mit der Hand verflüssigt werden, um in der Ruhe wieder in den Gelstand überzugehen. Die Geschwindigkeit dieser isothermen Sol-Gel-Umwandlung ist gut meßbar. Sie wird üblicherweise wie folgt bestimmt: Man schüttelt gleiche Mengen (z. B. 4 cm) der Präparate in gleichweiten Reagenzgläsern — wir verwenden solche von $15 \pm 0{,}5$ mm lichter Weite — bis zur völligen Verflüssigung mit der Hand und versucht nach gemessener Zeit, ob das Präparat noch fließt; durch mehrmalige Wiederholung ist es möglich, die Erstarrungszeit recht genau zu ermitteln.

Die nächstliegende Frage war, ob die Wirkung der Ultraschallstrahlen auf das Gel einer normalen Beanspruchung gleich ist oder ob sie etwas hiervon wesentlich Verschiedenes darstellt. Wir haben also thixotrope Oxydhydratgele in Reagenzgläsern ihrer Wirkung ausgesetzt. Hierbei ist einmal zu beachten, daß das Präparat gänzlich verflüssigt wird, anderseits, daß die Einwirkung wegen der Erwärmung auch nicht zu lange dauert. Erwärmung bewirkt bei Eisenoxyd- und Aluminiumoxydgallerten eine Herabsetzung der Erstarrungszeit. Die Tendenz zur Verfestigung steigt also mit steigender Temperatur[3]) im Gegensatz zum Verhalten der meisten anderen Gele.

Die Ergebnisse einer derartigen Versuchsreihe sind in Tabelle 2 angeführt. Die Gele Nr. 1—8 sind gleich konzentrierte, etwa 6prozentige Eisenoxydgallerten mit steigendem Gehalt an NaCl. In Zeile 2 sind die Erstarrungszeiten (abgekürzt: E.-Z.), die man nach Schütteln mit der Hand bestimmte, angeführt, die Zeile 3 bzw. 4 gibt die Werte wieder, die nach einer Bestrahlung von 10 bzw. 60 Sek. ermittelt wurden, Zeile 5 die schließlich wieder nach Schütteln mit der Hand gemessenen Zeiten.

[1]) Vgl. Freundlich, Rogowski u. Söllner, Ztschr. phys. Chem. A. **160**, 469 (1932).

[2]) Vgl. z. B. H. Freundlich, Ber. **61**, 2219 (1928) daselbst weitere Literaturangaben.

[3]) Szegvari und Schalek, Koll.-Ztschr. **32**, 318 (1923); **33**, 326 (1923). — Ein Aluminiumoxydgel hat nach eigenen Versuchen bei 0° eine etwa doppelt so lange E.-Z. wie bei Zimmertemperatur.

Tabelle 2.

Gele Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
E.-Z. nach dem Schütteln mit der Hand	115″	104″	92″	72″	55″	39″	28″	26″
E.-Z. nach 10 Sek. Bestrahlung	117″	105″	95″	74″	59″	39″	29″	27″
E.-Z. nach 60 Sek. Bestrahlung	115″	99″	83″	63″	53″	38″	28″	25″
E.-Z. nach d. Schütteln m. d. Hand nach erfolgter Bestrahlung	115″	103″	92′	72″	55″	40″	28″	25″

Wie man sieht, sind die Erstarrungszeiten bei kurzer Bestrahlung völlig die gleichen wie in Zeile 1, bei längerer Bestrahlung eher etwas geringer entsprechend der eingetretenen Erwärmung. Zeile 5 zeigt, daß die Präparate durch die Schallwellen keine dauernde Veränderung erleiden; die mit der Hand ermittelte Erstarrungszeit ist praktisch unverändert.

Es hat sich auch gezeigt, daß selbst bei sehr hoher Beanspruchung des Quarzes den Schallwellen keine größere Wirksamkeit zukommt, als dem Schütteln mit der Hand; merklich konsistente Gele bleiben in beiden Fällen fest.

Ganz das gleiche Verhalten zeigen thixotrope Aluminiumoxydgele. Auch hier findet man keine Veränderung der E.-Z. Ebenso werden auch konzentrierte Gallerten, die man durch Schütteln mit der Hand nicht mehr verflüssigen kann, im Schallfeld nicht verflüssigt.

Von weiteren typisch thixotropen Gallerten haben wir noch solche von Bentonit und Bariummalonat untersucht. Fein gepulverter und durch Sedimentation von zu groben Anteilen befreiter Bentonit gibt in 20prozentiger wässeriger Lösung ein thixotropes Gel[1]). Es läßt sich auch durch Ultraschallstrahlen verflüssigen. Das gleiche gilt von den Glyzerin- und Methylalkoholgelen des Bariummalonats[2]). In beiden Fällen zeigt die Wirkung der Schallstrahlen ebenfalls nichts Eigentümliches. Die Verflüssigung erfolgt rasch, die Erstarrungszeiten sind unverändert.

In gewissen, wenn auch recht engen Grenzen der Versuchsbedingungen ist bekanntlich auch Gelatine thixotrop[3]), und so lag es nahe, auch solche Gele zu untersuchen, die ihrer Art und ihrem Verhalten nach von den zuerst erwähnten so stark verschieden sind. In der Tat gelingt

[1]) H. Freundlich, O. Schmidt und G. Lindau, Ztschr. phys. Chem. Bodenstein-Festband, 333 (1931), Koll.-Beih. **36**, 43 (1932).

[2]) H. Zocher und H. Albu, Koll.-Ztschr. **46**, 33 (1928).

[3]) H. Freundlich u. H. Abramson, Ztschr. phys. Chem. **128**, 25 (1927); **131**, 278 (1928).

es, auch wenig feste, etwa 1prozentige Gelatinegele zu verflüssigen bzw. hochviskose Sole unter der Wirkung der Schallwellen viel fluider zu machen; festere Gele widerstehen ihrer Einwirkung. Diese erfolgt bei der Gelatine aber erheblich langsamer als in den oben beschriebenen Fällen. Wir möchten annehmen, daß die Verflüssigung hier also nicht so sehr als eine direkte mechanische Wirkung der Schallwellen aufzufassen ist, sondern mindestens zum großen Teil auf die gleichzeitig auftretende Erwärmung zurückgeführt werden muß: Die Gelfestigkeit bzw. Viskosität von Gelatine nimmt ja mit steigender Temperatur rasch ab. Merkliche Temperaturerhöhungen treten aber bei der hier notwendigen längeren Bestrahlungsdauer stets auf. Eine scharfe Sonderung mechanischer und thermischer Wirkung ist kaum möglich. Eine merkliche Schwierigkeit liegt offenbar auch darin, daß die E.-Z. verflüssigter Gelatinegele sehr groß (oft viele Stunden) und dabei noch schlecht reproduzierbar und zeitlich sehr veränderlich sind. Es liegen also hier die Verhältnisse wesentlich ungünstiger als oben; dort konnte eine Verflüssigung in so kurzer Zeit erfolgen, daß eine merkliche Erwärmung nicht aufzutreten brauchte. Wenn aber doch eine stattfand, so begünstigte sie die Wiederverfestigung. Außerdem waren die E.-Z. stets reproduzierbar und änderten sich auch nicht mit der Zeit, so daß sich also die Wirkung der Ultraschallwellen als eine direkte mechanische eindeutig zu erkennen gab.

Von den nicht thixotropen Gelen haben wir die der Kieselsäure untersucht. Sie wird nicht verflüssigt, nur die Oberfläche erscheint nach der Bestrahlung angegriffen, kleine Partikel sind aus ihr herausgerissen und fortgeschleudert. Über einige besondere Beobachtungen an Kieselsäuregelen, die nicht in diesen Zusammenhang gehören, vgl. weiter unten.

2. Auf den Mechanismus der Verflüssigung wurden wir erstmalig durch eine zufällige Beobachtung an Eisenoxydgallerten aufmerksam. Ein solches Präparat wurde den Schallwellen nur wenige Sekunden ausgesetzt, seine obere Hälfte erschien dann deutlich dunkler als die untere; diese war noch fest, die obere verflüssigt. Die Verflüssigung hatte, wie man bei weiteren Versuchen noch deutlicher sah, an der Grenzfläche Gel-Luft begonnen. Sie schreitet, dort beginnend, bei weiterer Bestrahlung nach unten, in das Präparat hinein, fort und ist hier schon äußerlich kenntlich an der Farbänderung. — Aus der Oberfläche werden dauernd Tropfen fortgeschleudert, die verflüssigten Anteile sind in wallender Bewegung und lockern so immer neue, weiter unten befindliche Gelteile auf. Vielfach erscheint das Gel dann vorübergehend marmoriert, helle

feste Anteile wechseln mit verflüssigten dunkleren ab. Bei weiterer Einwirkung der Schallwellen wird die Masse homogen und durchgehend flüssig.

Diese bis jetzt der Beobachtung entgangene Erscheinung einer Farbänderung findet man bei jeder Art der Verflüssigung. Sie steht in guter Übereinstimmung mit der schon mehrfach dargelegten Auffassung, daß die Thixotropie ein mit der Koagulation sehr nahe verknüpftes Phänomen ist. Entsprechend der Tatsache, daß die Färbung von Eisenoxydsolen bei der Koagulation von schwarzbraun nach gelbbraun übergeht, zeigen die Gele bei der Verflüssigung, wenn also der Zusammenhang der Teilchen gelockert wird, eine Verfärbung nach schwarzbraun hin; beim Wiedererstarren, also beim Zusammentreten der Teilchen, tritt eine merklich hellere Färbung auf, entsprechend der Trübung bei fortschreitender Koagulation. Völlig Analoges wird an Aluminiumoxydgallerten beobachtet. Diese sind im festen Zustand weniger klar als im verflüssigten; sie nehmen nach der Verflüssigung wieder ihr altes merklich trübes Aussehen an.

Daß die Verflüssigung im wesentlichen von der Grenzfläche Gel—Luft ausgeht, erkennt man auch aus folgendem: Hält man ein zugeschmolzenes, zum Teil mit einer thixotropen Gallerte gefülltes Reagenzglas in die Ölfontäne, so daß sich das Gel in dem oberen Teil befindet, so gerät das ganze Glas in Schwingungen[1]) und an der freihängenden Oberfläche des Gels beginnt die Verflüssigung; sie geht von der jeweils neu gebildeten Oberfläche aus weiter, bis das ganze Gel verflüssigt und herabgeflossen ist; sie erfolgt also keineswegs, wie man leicht vermuten könnte, zuerst an der Gefäßwand, so daß ein noch fest gebliebener Anteil in Form eines Zylinders nach unten fallen müßte. Dasselbe beobachtet man, wenn man ein solches Glas in gleicher Stellung beispielsweise mit einem Bleistift klopft: Die Verflüssigung beginnt an der Grenzfläche Gel—Luft.

Besonders anschaulich sind folgende Versuche mit den durchsichtigen Aluminiumoxydgelen. Diese sind bei höheren Konzentrationen, nachdem sie durch Schütteln verflüssigt waren und wieder erstarrt sind, stets mit zahlreichen Luftbläschen durchsetzt. Bringt man ein solches Gel in das Schallfeld, so bewegen sich die Blasen während der Dauer der Bestrahlung nach oben, hört sie auf, so bleiben sie unbeweg-

[1]) Unter der Einwirkung der Schallwellen bildet sich an den Wänden der Reagenzgläser in den daran haftenden Gelresten ein System äquidistanter Ringe aus, entsprechend dem Auftreten stehender Wellen im Glas. Es gelingt, diese Wellen einzufrieren, ähnlich wie es Wood und Loomis für Klebwachs an Glasstäben beschrieben haben.

lich in der neuen Lage stehen. Der untere Teil des Gels ist dann völlig durchsichtig klar, der obere von den angehäuften Luftblasen undurchsichtig weiß, vgl. die Fig. 3 (das Reagenzglas links ist am kürzesten, das auf der rechten Seite am längsten bestrahlt). Man erkennt an dem Stehenbleiben der Luftblasen, daß das Gel keineswegs als Ganzes verflüssigt ist, nicht einmal an seiner Oberfläche; wie man sieht, ist die Wirkung unten, nahe dem schwingenden Quarz, stärker als oben. Die zur Verflüssigung notwendige Energiedichte kann also an den weiter unten befindlichen Luftblasen zur Verflüssigung ihrer unmittelbaren Umgebung ausreichen, an der oberen Grenzfläche des Gels gegen Luft aber nicht mehr. Jedes Luftbläschen bahnt sich also im Schallfeld einen Weg durch das Gel: An der Grenzfläche Luftbläschen—Gel tritt eine Verflüssigung ein und die Blase steigt in der so verflüssigten Umgebung hoch[1]). Schön gelingt der Versuch mit einer einzelnen Luftblase in einem sonst blasenfreien Gel.

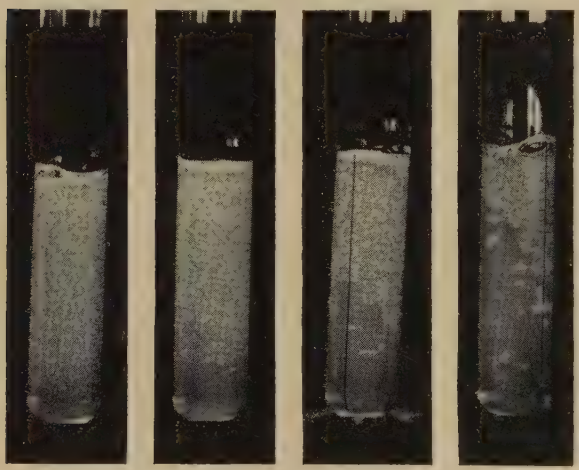

Fig. 3.

In ähnlicher Weise sinkt eine Glaskugel unter der Einwirkung der Schallstrahlen in dem Gel herab und bleibt stehen, sobald die Bestrahlung aufhört. Ihre Bewegung geht aber langsamer vonstatten als die einer Luftblase. Verständlich wird letztere Tatsache vielleicht auf Grund des Bildes, das wir uns von der Gelverflüssigung unter der Wirkung von Schallstrahlen machen und hier mit allem Vorbehalt skizzieren möchten.

3. In dem Gel bilden sich stehende Wellen aus; durch die so auftretenden Kräfte erleiden die der Oberfläche zunächst liegenden Gelanteile eine merkliche Verformung und werden aus dem Verbande der übrigen losgerissen und dabei verflüssigt. Die so gebildete Flüssigkeit

[1]) Vgl. Freundlich u. Abramson, Ztschr. phys. Chem. **128**, 25 (1927), wo ein ähnlicher Mechanismus für die elektrophoretische Beweglichkeit von kleinen festen Partikeln in Gelatinegelen angenommen wird.

wird bei weiterer Einwirkung der Schallwellen stark bewegt, sie wallt und Tropfen werden aus ihrer Oberfläche fortgeschleudert; sie setzt neue Gelteile einer mechanischen Beanspruchung aus, die ebenfalls verflüssigt werden. Der Unterschied der Grenzen Gel—Gas und Gel—Glas beruht offenbar darauf, daß in ersterem Falle große Amplituden erreicht werden, ähnlich wie von einer Reihe elastischer Kugeln beim Stoß die letzte weggeschleudert wird. Beim Glas tritt ein merklicher Widerstand auf, die Zerreißung des Gels erfolgt hier viel langsamer. Bei nicht thixotropen Gelen werden durch direkte Wirkung einzelne Partikel losgerissen (vgl. oben). Dieses Bild läßt auch die Dispergierung flüssiger Stoffe in einer zweiten Flüssigkeit (Quecksilber-Wasser, Öl-Wasser usw.) verständlich erscheinen.

Bei unseren Gelen genügen schon geringe Amplituden, um den Verband der Teilchen zu lockern, auch pflanzt sich die Schallwelle in ihnen relativ gut fort. Verwendet man aber hochviskose oder gar pechartige Körper, so wird in ihnen die Energie schon auf kurzen Strecken aufgezehrt.

So zeigt eine von zahlreichen Luftblasen durchsetzte Viskoselösung unter der Einwirkung der Schallstrahlen eine langsame Bewegung der Bläschen. Diese erfolgt aber nicht gleichmäßig von unten her beginnend, durch das ganze Sol, sondern von den Gefäßwänden aus und schreitet nur langsam gegen das Innere fort. Nur dort, wo der Ölsprudel besonders kräftig das Glas umspült, wandert die Luft ab. — Dies ist auch aus einem anderen Grunde von Interesse: es zeigt, wie wenig gleichmäßig die Wirkung der Ölfontäne ist.

4. Daß eine besonders kräftige Wirkung der Schallwellen an Grenzflächen auftritt, haben schon Wood und Loomis beobachtet. Ein monokristalliner Eisblock wird nur an seiner Oberfläche durch Schallstrahlen geschmolzen, während polykristallines Eis mürbe wird.

Diese Wirkung der Grenzflächen wird auch durch unsere Versuche über den Einfluß von Schallwellen auf die Quellungs- bzw. Peptisationsgeschwindigkeit von Gelen belegt.

Von Gelatinestreifen, die ganz mit Wasser bedeckt sind, wird fast momentan soviel gelöst, daß sie in sich zusammensinken, während sie unbestrahlt noch lange Zeit ihre ursprüngliche Gestalt behalten und nur allmählich quellen. Quecksilbersulfosalyzilsäure, die in fein gepulvertem Zustand in Wasser eingebracht ist, wird ebenfalls augenblicklich peptisiert und gibt ein klares, blasenfreies Sol. Auch die Herstellung konzentrierter Aluminiumoxydsole durch Peptisieren eines Aluminiumoxydgels in verdünnter Salzsäure verläuft unter der Einwirkung von

Ultraschallstrahlen bedeutend rascher, auch wird das Präparat so besonders homogen. Die Wirkung der Schallwellen äußert sich also regelmäßig in einer stark beschleunigten Peptisation. Auch quellen die Gele merklich stärker als in Vergleichsversuchen, bei denen man nur mit höherer Temperatur arbeitet. Setzt man das Gel einer Temperatur, die der Endtemperatur nach der Bestrahlung entspricht, aus, so zeigt sich eindeutig, daß die Temperaturerhöhung des ganzen Präparates, wie man sie mit dem Thermometer mißt, nicht von ausschlaggebendem Einfluß ist: Quellung und Peptisation sind zwar stärker als bei Zimmertemperatur, aber nicht annähernd so groß wie unter der Wirkung der Schallstrahlen.

Tabelle 3 gibt unsere Versuche an Kautschuk in verschiedenen Lösungsmitteln wieder. Von zwei Proben möglichst gleicher Streifen im gleichen Lösungsmittel wurde der eine eine Minute lang bestrahlt. Man ließ die Flüssigkeit auf einem Uhrglas verdunsten und bestimmte die Menge der gelösten Substanz. Die zweite Probe wurde eine Minute lang in ein Wasserbad von 45°, der Endtemperatur, die die erste Probe nach Beendigung der Strahlung angenommen hatte, gebracht und ebenfalls die Menge des gelösten Anteiles bestimmt. Der gleiche Versuch wurde an etwa 2 mm dicken Gelatineplättchen ausgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.

Tabelle 3.

Peptisation von Kautschuk in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Bestrahlungsdauer	Gewicht des gelösten Kautschuks	
		bestrahlt	unbestrahlt
Anilin	2′	0,0051	0,0018
Äther	1′	0,0145	0,0036
Benzol	1′	0,0215	0,0018
Toluol	1′	0,0195	0,0018
Xylol	1′	0,0257	0,0012
Benzol	1′	0,0248	0,0015

Tabelle 4.

Peptisation von Gelatine in Wasser.

Lösungsmittel	Bestrahlungsdauer	Gewicht der gelösten Gelatine	
		bestrahlt	unbestrahlt
Wasser	1′	0,2494	0,0040

Es scheint nicht zweifelhaft, daß hier eine lokale starke Erwärmung an der Grenzfläche Gel-Quellungsmittel das Entscheidende ist. Wir möchten hier an einen schon früher[1]) mitgeteilten Versuch über die Dispergierung von Gallium in Wasser erinnern.

Hier gelang eine Dispergierung des Galliums bei Temperaturen, die zu seiner Schmelzung nicht ausreichten: Die Gestalt der verwendeten Galliumkristalle blieb unverändert, doch zeigt die Oberfläche unter gleichzeitiger Bildung einer recht konzentrierten Suspension eine starke Korrosion. Man hat den Eindruck, daß oberflächlich ein Schmelzen eingetreten war, die geschmolzenen Anteile aber sofort in der Flüssigkeit dispergiert wurden; es muß also ganz oberflächlich, trotz der großen Wärmeleitfähigkeit des Metalls, eine starke Überhitzung eingetreten sein. Die Zerstäubung eines festen Metalls ist ja nach allen anderen Erfahrungen auf solche Weise nicht möglich.

Daß es nicht gelingt, merklich konsistente Objekte so zu zerteilen, erkennt man auch noch aus folgendem: Versetzt man ein rotes Gold- oder Kongorubinsol mit Natriumchlorid, so daß es langsam koaguliert, so gelingt es nicht, die einmal gebildeten Flocken durch Schallwellen zu peptisieren. Die starke Entladung der Teilchen bedingt ein zu starkes Aneinanderhaften, anders als bei thixotropen Gebilden, wo die Entladung nicht annähernd so weit getrieben ist[2]).

Eine Erwärmung tritt an allen Stellen auf, wo sich zwei Körper berühren; so z. B. an den Teilen des Reagenzglases, wo es durch eine Klammer gehalten wird oder wo ein Stopfen sitzt. Ähnlich sieht man an einem Sprung, der etwas Flüssigkeit enthält, eine Dampfbildung.

An anderer Stelle[3]) haben wir Versuche beschrieben, aus denen hervorgeht, daß in einer bestimmten Menge Öl eine größere Wärmemenge entwickelt wird, wenn sie Glas- oder Schrotkugeln enthält, als wenn man das Öl allein bestrahlt. Diese Erwärmung nimmt bei gleichem Schrotgewicht mit dem Kleinerwerden des Kugelradius, also mit Vergrößerung der Grenzfläche zu.

Die nach diesen Erfahrungen an den Grenzflächen Gel—Quellungsmittel notwendig stets auftretende Temperaturerhöhung bedingt eine große Steigerung der Quellungsgeschwindigkeit. Ferner wird das gequollene und so erweichte Gel von den Schallstrahlen nicht nur direkt dispergiert; es wird dies auch noch durch die gleichzeitig auftretende lebhafte Flüssigkeitsbewegung begünstigt.

---

[1]) H. B. Bull u. Söllner, loc. cit. S. 231.

[2]) Man muß übrigens auch annehmen, daß die Wirksamkeit der Schallstrahlen bei sehr kleinen Objekten geringer wird, weil diese wohl nicht mehr hinreichende Mengen von Energie aufnehmen können. So gelingt es nicht, bei Abwesenheit einer größeren zusammenhängenden Quecksilbermasse Quecksilberemulsionen durch die weitere Einwirkung von Schallstrahlen zu verändern. H. B. Bull u. K. Söllner, loc. cit. S. 231.

[3]) H. Freundlich, K. Söllner u. F. Rogowski, Klinische Wochenschrift **11**, 1512 (1932).

Die besonders starke Bewegung an der Grenzfläche Flüssigkeit—Luft macht sich auch bei den Quellungserscheinungen geltend. Bringt man mehrere Agarfäden in ein Reagenzglas und füllt es nur soweit mit Wasser, daß die untere Hälfte der Fäden damit bedeckt ist, so zeigt sich nach der Bestrahlung, daß der Angriff an der Grenzfläche Luft — Wasser besonders stark war. Das gleiche gilt für Gelatine oder Leimplatten in Wasser, Kautschuk in Benzol, Ligroin u. a.

5. Eine auffällige, von den bisher beschriebenen wesentlich verschiedene Erscheinung wurde an Kieselsäuregelen beobachtet. Wie oben gezeigt, verflüssigen sich diese unter dem Einfluß von Schallwellen nicht. Selbst bei längerer Bestrahlung zeigt sich keine sichtbare Veränderung — außer an der Oberfläche (vgl. oben) —, auch der Trübungsgrad ist nach der Bestrahlung ungeändert. Ein besonderes Verhalten aber zeigen die Gele bezüglich ihrer Elastizität. Bei einem unbestrahlten Gel fühlt man deutlich, daß das Glas mit dem Gel wie ein elastischer Körper in Schwingung gerät, wenn man damit gegen einen harten Gegenstand klopft. Nach der Bestrahlung aber hat es diese Eigentümlichkeit fast ganz verloren; man hat den Eindruck, daß sich in dem Glas ein zähflüssiger, unelastischer Körper befindet. Nach einiger Zeit hat sich auch das Aussehen des Gels etwas verändert; es ist zwar noch so klar durchsichtig wie früher, zeigt aber in eigentümlicher Weise Inhomogenitäten, man möchte an das Vorhandensein eines räumlichen Netzwerkes feinster Risse denken. Diese Strukturierung bleibt wochenlang bestehen, während sich die frühere Elastizität nach einigen Stunden wieder weitgehend einstellt.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird

1. eine Apparatur zur Erzeugung von hochfrequenten Schallwellen großer Intensität ausführlich beschrieben,
2. der Einfluß derartiger Strahlungen auf thixotrope Systeme beschrieben und im einzelnen beobachtet:

a) Gele, die man durch Schütteln mit der Hand verflüssigen kann, werden auch im Schallfeld verflüssigt. Die Erstarrungszeit ist dann dieselbe wie beim Schütteln mit der Hand. Eine dauernde Veränderung der Gele tritt nicht ein.

b) Die Verflüssigung erfolgt zuerst an der Grenzfläche Gel — Luft und setzt sich von dort in das Gelinnere fort.

c) Nicht-thixotrope Gele werden nicht verflüssigt.

3. Es wird der Einfluß von Ultraschallwellen auf Quellungs- und Peptisationsvorgänge an Gelen untersucht. Hierbei zeigt sich, daß eine große Erhöhung der Peptisationsgeschwindigkeit auftritt. Es wird dies auf lokale Erwärmung an der Grenzfläche Gel — Flüssigkeit zurückgeführt, die sich in einzelnen Fällen direkt nachweisen läßt.

4. Es wird gezeigt, daß allgemein Ultraschallwellen bevorzugt an Grenzflächen starke Wirkungen ausüben, vor allem tritt dort auch eine ausgesproche Erwärmung ein.

5. Elastische Kieselsäuregele verlieren unter dem Einfluß von Ultraschallwellen bei nur geringer Änderung ihres Aussehens weitgehend ihre Elastizität. Diese stellt sich nach einigen Stunden wieder ein.

Vorliegende Arbeiten fertigte ich im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in der Zeit von November 1930 bis Juli 1932 an.

Herrn Professor Freundlich möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen für die Anregung und die ständige Anteilnahme, mit der er jederzeit und in zuvorkommender Weise meine Arbeit gefördert hat.

Desgleichen möchte ich Herrn Dr. Söllner für seine wertvollen Ratschläge und seine tatkräftige Unterstützung bei Ausführung der zweiten Abhandlung danken.

Lebenslauf.

Als Sohn des Steuerrats Franz Rogowski und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Kolitzus, wurde ich am 14. September 1909 in Berlin geboren. Ich besuchte zunächst drei Jahre lang eine Privatschule, wurde darauf in die Sexta des Berlinischen Gymnasiums „Zum grauen Kloster" aufgenommen und verließ im Herbst 1927 diese Anstalt mit dem Zeugnis der Reife. Nach erfolgter Immatrikulation an der Berliner Universität widmete ich mich anfangs dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften, wandte mich dann aber bald der Chemie zu. Nach Erledigung der praktischen Arbeiten im I. Chemischen Institut bzw. im physikalisch-chemischen Institut der Universität legte ich am 6. November 1929 das Verbandsexamen für anorganische, am 27. Juni 1930 das für organische und am 6. November 1930 das für physikalische Chemie ab, um sofort danach mit den Arbeiten für meine Dissertation im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, zu beginnen.